

明 細 書

フォトレジスト用樹脂及びフォトレジスト用樹脂組成物

5 技術分野

本発明は半導体の微細加工などに用いるフォトレジスト用樹脂組成物を調製する上で有用なフォトレジスト用樹脂、及び該フォトレジスト用樹脂から得られるフォトレジスト用樹脂組成物とその製造法に関する。

10 背景技術

半導体製造工程で用いられるポジ型フォトレジストは、光照射により照射部がアルカリ可溶性に変化する性質、シリコンウエハーへの密着性、プラズマエッチング耐性、用いる光に対する透明性等の特性を兼ね備えていなくてはならない。該ポジ型フォトレジストは、一般に、主剤であるポリマーと、光酸化剤と、上記特性を調整するための数種の添加剤を含む溶液として用いられる。一方、半導体の製造に用いられるリソグラフィの露光光源は、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長193nmのArFエキシマレーザーが有望視されている。このArFエキシマレーザー露光機に用いられるレジスト用ポリマーとして、酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含む繰り返し単位と極性基を有する脂環式骨格を含む繰り返し単位とを含むポリマーが種々提案されている（例えば、特開2000-26446号公報、特開平9-73137号公報等）。

これらのポリマーは、通常、モノマー混合物を重合した後、重合溶液を沈殿操作に付すことにより単離されている。しかし、こうして得られるポリマーをレジスト用溶剤に溶解させようとすると大部分は溶解する

ものの、一部不溶分（濁り）が存在する。この不溶分は半導体の製造工程においてトラブルの原因となるため、濾過により除去する必要があるが、粒子が細かいため濾過に多大の時間と労力を要する。

5 発明の開示

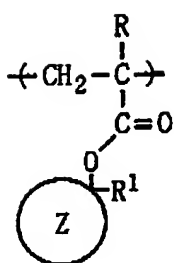
従って、本発明の目的は、レジスト用溶剤に極めて溶解しやすいフォトレジスト用樹脂、及び該樹脂を溶解させたフォトレジスト用樹脂組成物とその製造法を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、(i) Ar F用のフォトレジスト用樹脂を滴下重合法により合成し沈殿精製すると、分子量分布が比較的狭く重量平均分子量が3000～15000の範囲にあるポリマーが得られるが、このようなポリマーであってもレジスト用溶剤に溶解させると濁り（不溶分）を生じること、(ii) 滴下重合の際、単量体溶液と重合開始剤溶液とを別々の容器から滴下すると、
10 特定分子量（4万）を超えるポリマーの含有率を大幅に低減できること、及び (iii) このようにして得られる特定分子量（4万）を超えるポリマーの含有率が特定値（4重量%）以下である樹脂は、レジスト用溶剤に容易に溶解し、濁りを生じないことを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成されたものである。

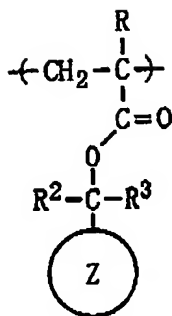
すなわち、本発明は、酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含む繰返し単位Aと、極性基を有する脂環式骨格を含む繰返し単位Bとを少なくとも含有するフォトレジスト用樹脂であって、重量平均分子量が3000～15000の範囲であり、且つ分子量40000を超えるポリマーの含有率が4重量%以下であることを特徴とする
20 フォトレジスト用樹脂を提供する。

繰返し単位Aは、例えば、下記式 (Ia) ～ (Ic)

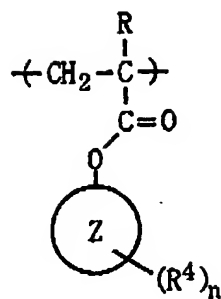
5



(Ia)



(Ib)



(Ic)

10

15

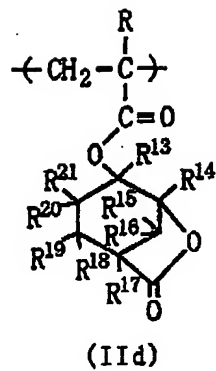
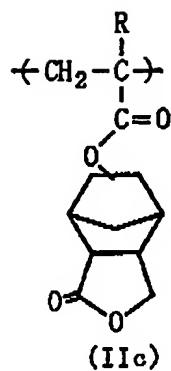
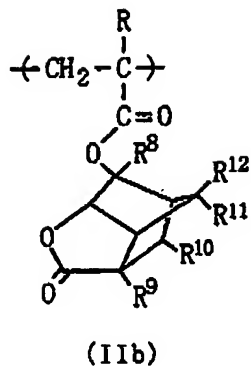
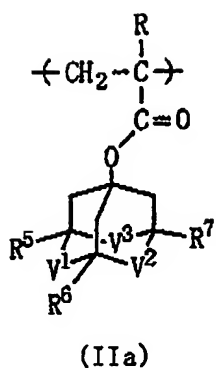
(式中、環Zは置換基を有していてもよい炭素数6～20の脂環式炭化水素環を示す。Rは水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。R¹～R³は、同一又は異なつて、炭素数1～6のアルキル基を示す。R⁴は環Zに結合している置換基であつて、同一又は異なつて、オキシ基、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシ基を示す。但し、n個のR⁴のうち少なくとも1つは、-COOR⁵基を示す。前記R⁵は置換基を有していてもよい第3級炭化水素基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、又はオキセパニル基を示す。nは1～3の整数を示す) から選択された少なくとも1種の繰り返し単位である。

また、繰り返し単位Bは、例えば、下記式(II a)～(II e)

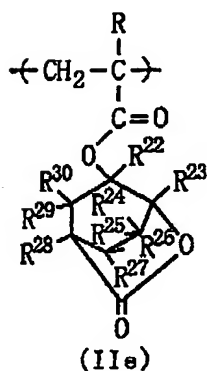
20

25

5



10



15

- (式中、Rは水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。R⁵～R⁷は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示し、
- 20 V¹～V³は、同一又は異なって、-CH₂-、-CO-又は-COO-を示す。但し、(i) V¹～V³のうち少なくとも1つは-CO-若しくは-COO-であるか、又は(ii) R⁵～R⁷のうち少なくとも1つは、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基である。R⁸～R¹²は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保
- 25

護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示す。 $R^{13} \sim R^{21}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されて

5 いてもよいカルボキシル基を示す。 $R^{22} \sim R^{30}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示す)

から選択された少なくとも1種の繰り返し単位である。

10 本発明は、また、上記のフォトレジスト用樹脂と光酸発生剤とを溶媒に溶解して得られるフォトレジスト用樹脂組成物を提供する。

本発明は、さらに、上記のフォトレジスト用樹脂を溶媒に溶解させる工程を含むフォトレジスト用樹脂組成物の製造法を提供する。

なお、本明細書では、「アクリル」と「メタクリル」とを「(メタ)アクリル」、「アクリロイル」と「メタクリロイル」とを「(メタ)アクリロイル」等と総称する場合がある。また、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の保護基としては、有機合成の分野で慣用のものを使用できる。

15

本発明のフォトレジスト用樹脂によれば、レジスト用の溶剤に対する溶解性が極めて良好であるため、溶剤不溶分の濾過工程を省略又は簡易化でき、フォトレジスト用樹脂組成物を効率よく調製することができる。

20

発明を実施するための最良の形態

25 本発明のフォトレジスト用樹脂は、酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含む繰り返し単位Aと、極性基を有する脂環式骨

格を含む繰り返し単位Bとを少なくとも含有している。

- 酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含む繰り返し単位Aとしては、露光によって光酸発生剤から発生する酸の作用により一部分が脱離してアルカリ現像液に対して可溶性を示すもの（酸脱離性
- 5 基を有する繰り返し単位）であれば特に限定されず、例えば、炭素数6～20の脂環式炭化水素基を含有し且つ酸の作用により脱離可能な基を有している（メタ）アクリル酸エステルに対応する繰り返し単位（炭素—炭素二重結合部位で重合した場合の繰り返し単位）などが挙げられる。
- 「炭素数6～20の脂環式炭化水素基を含有し且つ酸の作用により脱
- 10 離可能な基を有している（メタ）アクリル酸エステル」には、炭素数6～20の脂環式炭化水素基を有すると共に、（メタ）アクリル酸エステルのエステル結合を構成する酸素原子との結合部位に第3級炭素原子を有する（メタ）アクリル酸エステルが含まれる。前記脂環式炭化水素基は、（メタ）アクリル酸エステルのエステル結合を構成する酸素原子と
- 15 直接結合していてもよく、アルキレン基等の連結基を介して結合していてもよい。前記炭素数6～20の脂環式炭化水素基は単環式炭化水素基であってもよく、多環式（橋かけ環式）炭化水素基であってもよい。このような（メタ）アクリル酸エステルに対応する単位の代表的な例として、前記式（Ia）、（Ib）で表される単位が例示される。
- 20 また、「炭素数6～20の脂環式炭化水素基を含有し且つ酸の作用により脱離可能な基を有している（メタ）アクリル酸エステル」には、炭素数6～20の脂環式炭化水素基を有すると共に、該脂環式炭化水素基に—COOR^{*}基（R^{*}は置換基を有していてもよい第3級炭化水素基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、又はオキセパニル
- 25 基を示す）が直接又は連結基を介して結合している（メタ）アクリル酸エステルも含まれる。—COOR^{*}基のR^{*}における第3級炭化水素基と

しては、例えば、*t*-ブチル、*t*-アミル、2-メチル-2-アダマンチル、(1-メチル-1-アダマンチル)エチル基などが挙げられる。
 この第3級炭化水素基が有していてもよい置換基として、例えば、ハロゲン原子、アルキル基（例えば、 C_{1-4} アルキル基など）、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、オキシ基、保護基で保護されてい
 5 てもよいカルボキシル基などが挙げられる。また、 R^1 におけるテトラヒドロフラニル基には2-テトラヒドロフラニル基が、テトラヒドロピラニル基には2-テトラヒドロピラニル基が、オキセパニル基には2-オキセパニル基が含まれる。前記連結基としては、アルキレン基（例え
 10 ば、炭素数1～6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基等）などが挙げられる。前記脂環式炭化水素基は、(メタ)アクリル酸エステルのエステル結合を構成する酸素原子と直接結合していてもよく、アルキレン基等の連結基を介して結合していてもよい。前記炭素数6～20の脂環式炭化水素基は単環式炭化水素基であってもよく、多環式（橋かけ環式）炭
 15 化水素基であってもよい。このような(メタ)アクリル酸エステルに対応する単位の代表的な例として、前記式(Ic)で表される単位が例示される。

また、酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含む繰り返し単位Aとして、エステル結合を構成する酸素原子がラクトン環の
 20 β 位に結合し且つラクトン環の α 位に少なくとも1つの水素原子を有する、ラクトン環を含む(メタ)アクリル酸エステルに対応する繰り返し単位(炭素-炭素二重結合部位で重合した場合の繰り返し単位)などを用いることも可能である。前記繰り返し単位Aは1種のみであってもよく、2種以上の組み合わせであってもよい。

25 繰り返し単位Aとしては、前記式(Ia)～(Ic)から選択された少なくとも1種の繰り返し単位であるのが好ましい。式(Ia)～(Ic)中、

環Zにおける炭素数6～20の脂環式炭化水素環は単環であっても、縮合環や橋かけ環等の多環であってもよい。代表的な脂環式炭化水素環として、例えば、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロデカン環、アダマンタン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環、ボルナン環、イソボルナン環、パーヒドロインデン環、デカリン環、パーヒドロフルオレン環（トリシクロ〔7. 4. 0. 0^{2,8}〕トリデカン環）、パーヒドロアントラセン環、トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,8}〕デカン環、トリシクロ〔4. 2. 2. 1^{2,5}〕ウンデカン環、テトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2,6}. 1^{7,10}〕ドデカン環などが挙げられる。脂環式炭化水素環には、メチル基等のアルキル基（例えば、C₁₋₄アルキル基など）、塩素原子等のハロゲン原子、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、オキシ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシ基などの置換基を有していてもよい。環Zは例えばアダマンタン環等の多環の脂環式炭化水素環（橋かけ環式炭化水素環）であるのが好ましい。

式(Ia)～(Ic)中のR、並びに式(Ia)、(Ib)中のR¹～R³における炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素1～6のアルキル基が挙げられる。Rとしては、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基が好ましく、特に水素原子又はメチル基が好ましい。式(Ic)中、R⁴におけるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素1～20程度アルキル基が挙げられる。R⁴における保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基としては、例えば、ヒドロキシル基、置換オキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ基等のC₁₋₄アルコキシ基

など)などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基としては、前記保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基が炭素数1～6のアルキレン基を介して結合している基などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいカルボキシル基としては、 $-COOR^b$ 5 R^b 基などが挙げられる。前記 R^b は水素原子又はアルキル基を示し、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素数1～6のアルキル基などが挙げられる。 R^4 において、 $-COOR^4$ 基の R^4 は前記と同様である。

- 10 前記極性基を有する脂環式骨格を含む繰り返し単位Bには、(1)ラクトン環を含有する炭素数6～20の脂環式炭化水素基〔ラクトン環と単環又は多環(橋かけ環)の脂環式炭素環とが縮合した構造を有する基等〕がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステルに対応するモノマー単位B1(炭素-炭素二重結合部位で
15 重合した場合の繰り返し単位)が含まれる。このような繰り返し単位B1の代表的な例として、前記式(II a)のうち $V^1 \sim V^3$ の少なくとも1つが $-COO-$ である単位、及び(II b)、(II c)、(II d)、(II e)で表される単位が例示される。

- また、極性基を有する脂環式骨格を含む繰り返し単位Bには、(2)
20 ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキソ基などの極性基を有する炭素数6～20の脂環式炭化水素基(特に、橋かけ環式炭化水素基)がエステル結合を構成する酸素原子に結合している(メタ)アクリル酸エステルに対応するモノマー単位B2(炭素-炭素二重結合部位で重合した場合の繰り返し単位)も含まれる。このような繰り返し単位B2の代表的
25 な例として、前記式(II a)のうち $V^1 \sim V^3$ の少なくとも1つが $-COO-$ であるか、又は $R^5 \sim R^7$ のうち少なくとも1つが、保護基で保護さ

れていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基である単位が例示される。

繰り返し単位 B は、極性基によりシリコンウエハーなどの基板に対する密着性を付与すると共に、脂環式骨格によりドライエッチング耐性を付与する。繰り返し単位 B は 1 種のみであってもよく、2 種以上の組み合わせであってもよい。繰り返し単位 B としては、前記式 (II a) ~ (II e) から選択された少なくとも 1 種の繰り返し単位であるのが好ましい。また、繰り返し単位 B として繰り返し単位 B1 と繰り返し単位 B2 とを組み合わせると、基板密着性、ドライエッチング耐性、レジスト溶剤に対する溶解性等の特性をバランスよく具備するだけでなく、重合時における均質反応性にも優れる（分子量や分子構造において均一性の高いポリマーが生成する）という大きな利点を得られる。

式 (II a) ~ (II e) 中の R は前記 (Ia) ~ (Ic) 中の R と同様である。式 (II a) ~ (II e) 中、 $R^5 \sim R^9$ におけるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル基などの直鎖状又は分岐鎖状の炭素数 1 ~ 13 のアルキル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましい。保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基としては、例えば、ヒドロキシル基、置換オキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ基等の C₁ ~ 4 アルコキシ基など）などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基としては、前記保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基が炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を介して結合している基などが挙げられる。保護基で保護されていてもよいカルボキシル基としては、 $-COOR^b$ 基などが挙げられる。R^b は前記と同様である。

本発明のフォトレジスト用樹脂は、アルカリ可溶性（酸脱離性）、基板密着性、ドライエッチング耐性、レジスト溶剤への溶解性などの特性を損なわない範囲で、前記繰り返し単位A及びB以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。このような繰り返し単位としては、繰り返し単位A
5 に対応する単量体及び繰り返し単位Bに対応する単量体と共重合可能な単量体に対応する単位であって、且つレジスト特性を損なわないようなものであれば特に限定されない。例えば、（メタ）アクリル酸又はその誘導体、マレイン酸又はその誘導体、フマル酸又はその誘導体、環状オレフィン類などに対応する単位が挙げられる。前記（メタ）アクリル酸
10 又はその誘導体としては、例えば、 α -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -（メタ）アクリロイルオキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトン、 α -（メタ）アクリロイルオキシ- γ 、 γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン等の、ラクトン環（ γ -ブチロラクトン環、 δ -バレロラクトン環など）を有する（メタ）アクリル酸エステルな
15 どが挙げられる。このラクトン環を有する（メタ）アクリル酸エステルは、ポリマーに基板密着性を付与しうる。

本発明のフォトレジスト用樹脂における前記繰り返し単位Aの含有量は、例えば5～90モル%、好ましくは10～80モル%、さらに好ましくは20～70モル%である。繰り返し単位Aの含有量が5モル%未
20 満の場合には、アルカリ現像の際のレジスト膜の溶解性が不十分となり、解像度が低下し、微細なパターンを精度よく形成することが困難となる。また、繰り返し単位Aの含有量が90モル%を超える場合には、基板密着性やドライエッチング耐性が低下し、現像によりパターンが剥がれて残らないという問題が起こりやすい。

25 本発明のフォトレジスト用樹脂における前記繰り返し単位Bの含有量は、例えば10～95モル%、好ましくは20～90モル%、さらに好

ましくは30～80モル%である。繰り返し単位Bの含有量が10モル%未満の場合には基板密着性やドライエッチング耐性が低下しやすくなり、95モル%を超えるとアルカリ可溶性単位の導入量が少なくなることから、アルカリ現像の際のレジスト膜の溶解性が不十分になりやすい

- 5 。繰り返し単位Bとして繰り返し単位B1と繰り返し単位B2とを組み合わせる場合、両者の割合は特に限定されないが、一般には前者/後者(モル比) = 5/95～95/5、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは30/70～70/30程度である。

- 本発明のフォトレジスト用樹脂の重要な特徴は、重量平均分子量(M_w)が3000～15000の範囲であり、且つ分子量40000を超えるポリマーの含有率がポリマー全体の4重量%以下(好ましくは3重量%以下、さらに好ましくは2重量%以下)である点にある。重量平均分子量が3000未満ではレジスト膜を形成する際に所望の塗膜強度が得られない。重量平均分子量が15000を超えるとフォトレジスト用
- 10 樹脂組成物を調製する際に溶液粘度が高くなり、作業性が低下すると共に、均質で良好な塗膜が得られない。重量平均分子量は、好ましくは4000～14000であり、さらに好ましくは5000～13000程度である。分子量40000を超えるポリマーの含有率が4重量%を超えると、レジスト溶剤に溶解させる際に不溶分(濁り)を生じる。フォ
- 15 トレジスト用樹脂中にレジスト溶剤に溶解しにくい成分が存在すると、均一且つ均質なレジスト膜が得られず、感度や解像度が低下し、所望のパターンを精度よく得ることが困難になる。このため、不溶分の濾過操作が必要となるが、前記不溶分は一般に微粒子(コロイド状)であるため、濾過に多大な時間と労力がかかり、フォトレジスト用樹脂組成物の
- 20 効率的な生産が阻まれることになる。本発明のフォトレジスト用樹脂の分子量分布(M_w/M_n)は、例えば1.1～3.5、好ましくは1.
- 25

5～3.0程度である。なお、前記M_nは数平均分子量を示し、M_n、M_wともにポリスチレン換算の値である。樹脂の重量平均分子量、分子量40000を超えるポリマーの含有率、分子量分布はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定できる。

- 5 本発明のフォトレジスト用樹脂は、例えば、酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含む単量体aと極性基を有する脂環式骨格を含む単量体bとを少なくとも含む単量体混合物を含有する単量体溶液と、重合開始剤を含有する重合開始剤溶液とを、別々の容器から並行して反応容器内に滴下しながら、60～130℃の温度で重合させることにより製造することができる。

- この際、単量体溶液と重合開始剤溶液とを別々の容器から別個に反応容器内に滴下することが重要である。このような操作を行うことにより、分子量40000を超えるポリマーの含有率をポリマー全体の4重量%以下にすることが可能となる。これに対し、単量体と重合開始剤の両者
- 15 者を含有する溶液を反応容器内に滴下する場合には、滴下用容器内で未滴下の単量体の重合が少しずつ進行して分子量の高いポリマーが生成するため、重合終了後に得られるポリマーにおいて、分子量40000を超える高分子量のポリマーがポリマー全体の4重量%を超えることになる。

- 20 また、上記の滴下重合法において、重合温度（反応液温）の振れ幅を極力小さくするように温度制御することが望ましい。例えば、単量体溶液と重合開始剤溶液の全滴下時間の93%以上の間（好ましくは95%以上の間）、重合温度（反応液温）を設定温度に対して±5℃以内（好ましくは±3℃以内）に制御することが好ましい。全滴下時間の7%以上
- 25 上の間、重合温度が設定温度に対して±5℃の範囲を逸脱する状態（重合温度の振れ幅が±5%を超える状態）で重合を行うと、分子量400

00を超えるポリマーの含有率が増大しやすい。特に滴下初期においては、滴下する溶液が通常常温付近であり、しかも滴下開始時には重合熱の発生量も少ないことから、重合温度（反応液温）が制御系の設定温度よりも一旦大きく低下して、重合温度の振れ幅が大きくなる場合が多い。

5 このことから、重合温度を上記のように小さな振れ幅で制御する方法として、単量体溶液及び重合開始剤溶液の滴下前の反応容器内の温度（液温）を設定温度よりも高い温度〔例えば、（設定温度+1℃）～（設定温度+5℃）、好ましくは（設定温度+1℃）～（設定温度+3℃）〕に調整しておいて滴下を開始する方法が挙げられる。この方法によれば、

10 単量体溶液と重合開始剤溶液の滴下が開始されると系内温度が下がり始め、目的の設定温度付近になったところで制御系の設定温度を徐々に該目的の設定温度にまで下げることにより、系内温度は該設定温度より大きく下がることなく、短時間内に該設定温度で安定させることが可能となる。その結果、分子量40000を超える高分子量のポリマーの

15 生成を抑制できる。これに対して、滴下開始時に、反応容器内の温度を目的の設定温度に調整しておく場合には、滴下開始と共に系内の温度が設定温度より下がり、それをカバーするために制御系は大きく加熱側に傾き、温度のハンチングが大きくなり、全滴下時間の7%以上の間（例えば30分以上の間）、重合温度が設定温度に対して±5℃の範囲を逸脱する状態（重合温度の振れ幅が±5%を超える状態）で重合が行われることになる。その結果、分子量40000を超える高分子量のポリマーの含有率が増大してポリマー全体の4重量%を超えるに至る。

20

なお、滴下時間の93%以上の間、重合温度を設定温度に対して±5℃以内に制御する方法としては、上記の方法に限らず、他の方法を採用

25 することもできる。例えば、単量体溶液及び重合開始剤溶液の滴下速度を最初は小さくしておき、その後滴下速度を大きくすることにより、系

内の温度の変動を抑えることもできる。

滴下重合は、より具体的には、例えば、単量体混合物を有機溶媒（重合溶媒）に溶解した単量体溶液と、重合開始剤を有機溶媒（重合溶媒）に溶解した重合開始剤溶液とをそれぞれ調製して別々の容器に入れ、所定の温度に調整した有機溶媒（重合溶媒）中に前記単量体溶液と重合開始剤溶液とを各々並行して滴下することにより行われる。単量体溶液と重合開始剤溶液は同じ速度で滴下するのが好ましい。

重合溶媒としては、例えば、グリコール系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、アミド系溶媒、スルホキシド系溶媒、1価アルコール系溶媒、炭化水素系溶媒、これらの混合溶媒などが挙げられる。グリコール系溶媒には、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのエチレングリコール系溶媒などが含まれる。エステル系溶媒には、乳酸エチルなどの乳酸エステル系溶媒；3-メトキシプロピオン酸メチルなどのプロピオン酸エステル系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル系溶媒などが挙げられる。ケトン系溶媒には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノンなどが含まれる。エーテル系溶媒には、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが含まれる。アミド系溶媒には、N, N-ジメチルホルムアミドなどが含まれる。スルホキシド系溶媒には、ジメチルスルホキシ

ドなどが含まれる。1価アルコール系溶媒には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどが含まれる。炭化水素系溶媒には、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサンなどが含まれる。

- 好ましい重合溶媒には、プロピレングリコールモノメチルエーテル、
- 5 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコール系溶媒、乳酸エチルなどのエステル系溶媒、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンなどのケトン系溶媒及びこれらの混合溶媒が含まれる。特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート単独溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとプロピレン
- 10 グリコールモノメチルエーテルとの混合溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合溶媒などの、少なくともプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含む溶媒が好ましい。

重合開始剤として公知の重合開始剤を使用できる。

- 15 滴下重合において、予め仕込まれる溶媒の量と滴下する溶液（単量体溶液、重合開始剤溶液）の総量との比率は、生産性や経済性、作業性、操作性等を考慮しつつ、樹脂の品質を損なわない範囲で適宜設定できるが、一般には、前者／後者（重量比）＝5／95～90／10、好ましくは10／90～70／30、さらに好ましくは20／80～60／4
- 20 0の範囲である。使用する重合溶媒の総量（予め仕込まれる溶媒又は溶液中の溶媒の量＋滴下する溶液中の溶媒の量）は、作業性、操作性、反応効率、生成するポリマーの溶解性等を考慮して適宜選択できるが、単量体の総量100重量部に対して、一般には100～2000重量部、好ましくは200～1000重量部、さらに好ましくは300～700
- 25 重量部程度である。

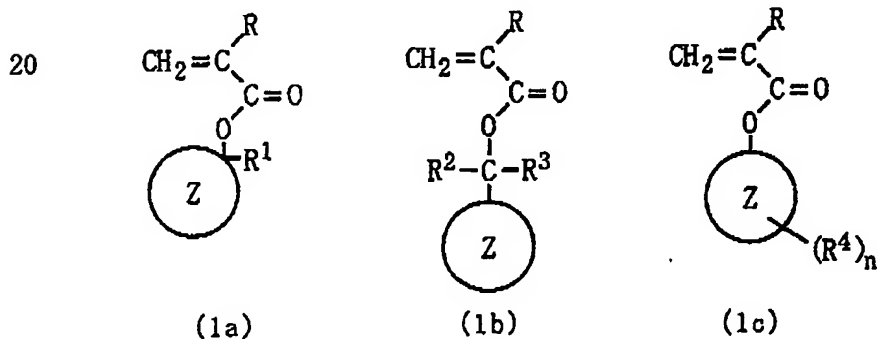
単量体溶液及び重合開始剤溶液の全滴下時間は、重合温度及び単量体

の種類等によって異なるが、一般には1～10時間、好ましくは3～8時間程度である。重合温度は単量体溶液又は重合開始剤溶液の滴下操作の前半（全滴下時間の1/2まで）において特に制御しにくく、温度の振れ幅が大きくなりやすい。従って、単量体溶液又は重合開始剤溶液の滴下操作における前半の滴下時間の95%以上の間、重合温度を設定温度に対して±5℃以内（好ましくは±3℃以内）に制御するのが特に好ましい。なお、滴下終了後、適宜な時間（例えば0.1～10時間、好ましくは1～6時間程度）、適宜な温度（例えば60～130℃）下で熟成して重合を完結させてもよい。

- 10 前記単量体 a は繰り返し単位 A に対応し、単量体 b は繰り返し単位 B に対応する。前記式 (Ia) ～ (Ic)、(IIa) ～ (IIe) で表される各繰り返し単位を含む樹脂は、それぞれ対応する（メタ）アクリル酸エステルをモノマーとして重合に付すことにより製造できる。

[式 (Ia) ～ (Ic) で表される繰り返し単位]

- 15 前記式 (Ia) ～ (Ic) で表される繰り返し単位に対応するモノマーは、それぞれ下記式 (1a) ～ (1c) で表される。式 (1a) ～ (1c) で表される化合物には、それぞれ立体異性体が存在しうるが、それらは単独で又は2種以上の混合物として使用できる。



25

（式中、環 Z は置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 の脂環式炭化

水素環を示す。Rは水素原子又はメチル基を示す。R¹～R³は、同一又は異なって、炭素数1～6のアルキル基を示す。R⁴は環Zに結合している置換基であって、同一又は異なって、オキシ基、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示す。但し、n個のR⁴のうち少なくとも1つは、-COOR⁴基を示す。前記R⁴は置換基を有していてもよい第3級炭化水素基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラン基、又はオキセパニル基を示す。nは1～3の整数を示す)

- 10 式(1a)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[1-1] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン (R=H又はCH₃、R¹=CH₃、Z=アダマンタン環)

- 15 [1-2] 1-ヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン (R=H又はCH₃、R¹=CH₃、Z=1位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-3] 5-ヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン (R=H又はCH₃、R¹=CH₃、Z=5位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

- 20 [1-4] 1,3-ジヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン (R=H又はCH₃、R¹=CH₃、Z=1位と3位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

- [1-5] 1,5-ジヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン (R=H又はCH₃、R¹=CH₃、Z=1位と5位
25 にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-6] 1,3-ジヒドロキシ-6-(メタ)アクリロイルオキシ-6-

メチルアダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^1=CH_3$ 、 $Z=1$ 位と3位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-7] 2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^1=CH_2CH_3$ 、 $Z=$ アダマンタン環)

5 [1-8] 1-ヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^1=CH_2CH_3$ 、 $Z=1$ 位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-9] 5-ヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^1=CH_2CH_3$ 、 $Z=5$ 位にヒド

10 ロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-10] 1,3-ジヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^1=CH_2CH_3$ 、 $Z=1$ 位と3位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-11] 1,5-ジヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^1=CH_2CH_3$ 、 $Z=1$ 位と5位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-12] 1,3-ジヒドロキシ-6-(メタ)アクリロイルオキシ-6-エチルアダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^1=CH_2CH_3$ 、 $Z=1$ 位と3位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

20 上記式(1a)で表される化合物は、例えば、対応する環式アルコールと(メタ)アクリル酸又はその反応性誘導体とを、酸触媒やエステル交換触媒を用いた慣用のエステル化法に従って反応させることにより得ることができる。

式(1b)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[1-13] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)

アダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^2=R^3=CH_3$ 、 Z =アダマンタン環)

- [1-14] 1-ヒドロキシ-3-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^2=R^3=CH_3$ 、
5 Z =1位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-15] 1-(1-エチル-1-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)アダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^2=R^3=CH_2CH_3$ 、 Z =アダマンタン環)

- [1-16] 1-ヒドロキシ-3-(1-エチル-1-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)アダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^2=R^3=CH_2CH_3$ 、
10 Z =1位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-17] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)アダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^2=CH_3$ 、 $R^3=CH_2CH_3$ 、 Z =アダマンタン環)

- [1-18] 1-ヒドロキシ-3-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)アダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^2=CH_3$ 、 $R^3=CH_2CH_3$ 、
15 Z =1位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

- [1-19] 1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2-ジメチルプロピル)アダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^2=CH_3$ 、 $R^3=CH(CH_3)_2$ 、
20 Z =アダマンタン環)

[1-20] 1-ヒドロキシ-3-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2-ジメチルプロピル)アダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^2=CH_3$ 、 $R^3=CH(CH_3)_2$ 、
 Z =1位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

- [1-21] 1,3-ジヒドロキシ-5-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^2=R^3=$

CH_3 、 $Z = 1$ 位と 3 位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-22] 1 - (1 - エチル - 1 - (メタ) アクリロイルオキシプロピル) - 3, 5 - ジヒドロキシアダマンタン ($R = \text{H}$ 又は CH_3 、 $R^2 = R^3 = \text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $Z = 3$ 位と 5 位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

[1-23] 1, 3 - ジヒドロキシ - 5 - (1 - (メタ) アクリロイルオキシ - 1 - メチルプロピル) アダマンタン ($R = \text{H}$ 又は CH_3 、 $R^2 = \text{CH}_3$ 、 $R^3 = \text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $Z = 1$ 位と 3 位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

10 [1-24] 1, 3 - ジヒドロキシ - 5 - (1 - (メタ) アクリロイルオキシ - 1, 2 - ジメチルプロピル) アダマンタン ($R = \text{H}$ 又は CH_3 、 $R^2 = \text{CH}_3$ 、 $R^3 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $Z = 1$ 位と 3 位にヒドロキシル基を有するアダマンタン環)

上記式 (1b) で表される化合物は、例えば、対応する 1 位に脂環式基を有するメタノール誘導体と (メタ) アクリル酸又はその反応性誘導体とを、酸触媒やエステル交換触媒を用いた慣用のエステル化法に従って反応させることにより得ることができる。

式 (1c) で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20 [1-25] 1 - t - ブトキシカルボニル - 3 - (メタ) アクリロイルオキシアダマンタン ($R = \text{H}$ 又は CH_3 、 $R^4 = \text{t - ブトキシカルボニル基}$ 、 $n = 1$ 、 $Z = \text{アダマンタン環}$)

[1-26] 1, 3 - ビス (t - ブトキシカルボニル) - 5 - (メタ) アクリロイルオキシアダマンタン [$R = \text{H}$ 又は CH_3 、 $R^4 = \text{t - ブトキシカルボニル基}$ 、 $n = 2$ 、 $Z = \text{アダマンタン環}$]

[1-27] 1 - t - ブトキシカルボニル - 3 - ヒドロキシ - 5 - (メタ)

アクリロイルオキシアダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^4=OH$ 、 t -
ブトキシカルボニル基、 $n=2$ 、 Z =アダマンタン環)

[1-28] 1-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-3-(
メタ)アクリロイルオキシアダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^4=2$ -
5 テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、 $n=1$ 、 Z =アダマンタン
環)

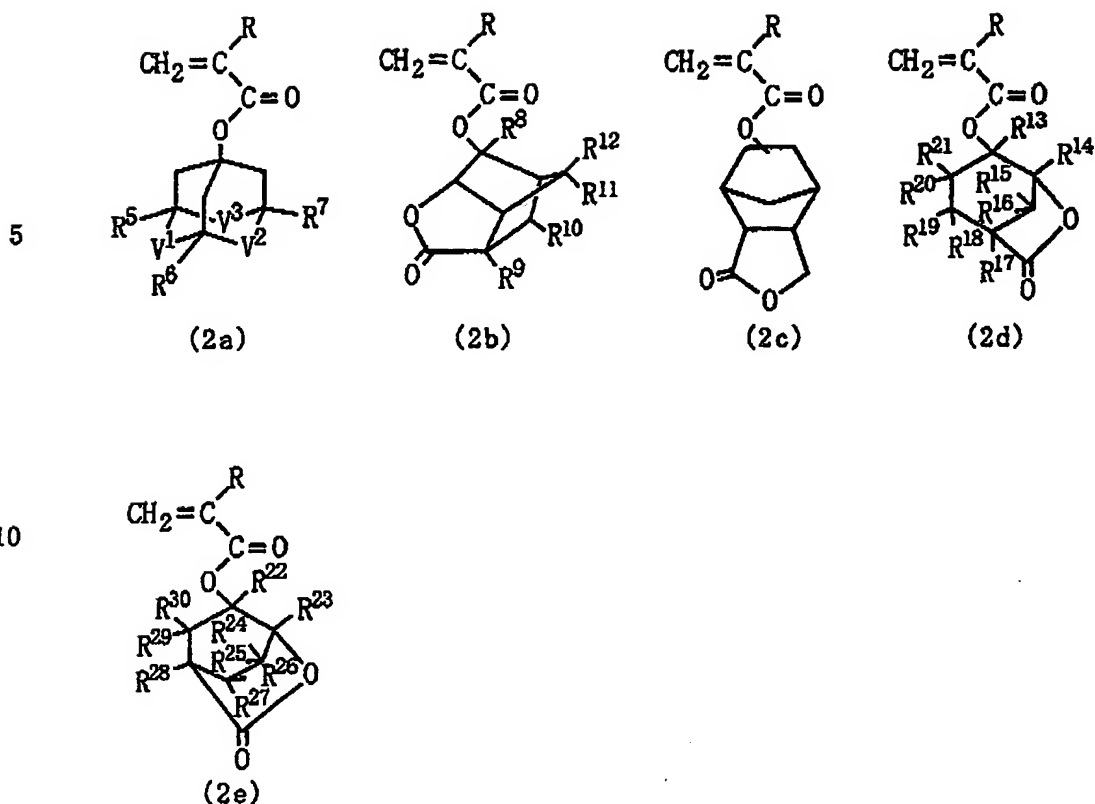
[1-29] 1,3-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)
-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン ($R=H$ 又は CH_3 、
 $R^4=2$ -テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、 $n=2$ 、 Z =ア
10 ダマンタン環)

[1-30] 1-ヒドロキシ-3-(2-テトラヒドロピラニルオキシカル
ボニル)-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン ($R=H$ 又は
 CH_3 、 $R^4=OH$ 、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基、 n
=2、 Z =アダマンタン環)

15 上記式(1c)で表される化合物は、例えば、対応する環式アルコール
と(メタ)アクリル酸又はその反応性誘導体とを、酸触媒やエステル交
換触媒を用いた慣用のエステル化法に従って反応させることにより得る
ことができる。

[式(II a)~(II e)で表される繰り返し単位]

20 前記式(II a)~(II e)で表される繰り返し単位に対応するモノ
マーは、それぞれ下記式(2a)~(2e)で表される。式(2a)~(2e)
で表される化合物には、それぞれ立体異性体が存在しうるが、それらは
単独で又は2種以上の混合物として使用できる。



15

(式中、Rは水素原子又はメチル基を示す。R⁵~R⁷は、同一又は異な
 20 15
 10
 5
 0
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60
 65
 70
 75
 80
 85
 90
 95
 100
 105
 110
 115
 120
 125
 130
 135
 140
 145
 150
 155
 160
 165
 170
 175
 180
 185
 190
 195
 200
 205
 210
 215
 220
 225
 230
 235
 240
 245
 250
 255
 260
 265
 270
 275
 280
 285
 290
 295
 300
 305
 310
 315
 320
 325
 330
 335
 340
 345
 350
 355
 360
 365
 370
 375
 380
 385
 390
 395
 400
 405
 410
 415
 420
 425
 430
 435
 440
 445
 450
 455
 460
 465
 470
 475
 480
 485
 490
 495
 500
 505
 510
 515
 520
 525
 530
 535
 540
 545
 550
 555
 560
 565
 570
 575
 580
 585
 590
 595
 600
 605
 610
 615
 620
 625
 630
 635
 640
 645
 650
 655
 660
 665
 670
 675
 680
 685
 690
 695
 700
 705
 710
 715
 720
 725
 730
 735
 740
 745
 750
 755
 760
 765
 770
 775
 780
 785
 790
 795
 800
 805
 810
 815
 820
 825
 830
 835
 840
 845
 850
 855
 860
 865
 870
 875
 880
 885
 890
 895
 900
 905
 910
 915
 920
 925
 930
 935
 940
 945
 950
 955
 960
 965
 970
 975
 980
 985
 990
 995
 1000
 1005
 1010
 1015
 1020
 1025
 1030
 1035
 1040
 1045
 1050
 1055
 1060
 1065
 1070
 1075
 1080
 1085
 1090
 1095
 1100
 1105
 1110
 1115
 1120
 1125
 1130
 1135
 1140
 1145
 1150
 1155
 1160
 1165
 1170
 1175
 1180
 1185
 1190
 1195
 1200
 1205
 1210
 1215
 1220
 1225
 1230
 1235
 1240
 1245
 1250
 1255
 1260
 1265
 1270
 1275
 1280
 1285
 1290
 1295
 1300
 1305
 1310
 1315
 1320
 1325
 1330
 1335
 1340
 1345
 1350
 1355
 1360
 1365
 1370
 1375
 1380
 1385
 1390
 1395
 1400
 1405
 1410
 1415
 1420
 1425
 1430
 1435
 1440
 1445
 1450
 1455
 1460
 1465
 1470
 1475
 1480
 1485
 1490
 1495
 1500
 1505
 1510
 1515
 1520
 1525
 1530
 1535
 1540
 1545
 1550
 1555
 1560
 1565
 1570
 1575
 1580
 1585
 1590
 1595
 1600
 1605
 1610
 1615
 1620
 1625
 1630
 1635
 1640
 1645
 1650
 1655
 1660
 1665
 1670
 1675
 1680
 1685
 1690
 1695
 1700
 1705
 1710
 1715
 1720
 1725
 1730
 1735
 1740
 1745
 1750
 1755
 1760
 1765
 1770
 1775
 1780
 1785
 1790
 1795
 1800
 1805
 1810
 1815
 1820
 1825
 1830
 1835
 1840
 1845
 1850
 1855
 1860
 1865
 1870
 1875
 1880
 1885
 1890
 1895
 1900
 1905
 1910
 1915
 1920
 1925
 1930
 1935
 1940
 1945
 1950
 1955
 1960
 1965
 1970
 1975
 1980
 1985
 1990
 1995
 2000
 2005
 2010
 2015
 2020
 2025
 2030
 2035
 2040
 2045
 2050
 2055
 2060
 2065
 2070
 2075
 2080
 2085
 2090
 2095
 2100
 2105
 2110
 2115
 2120
 2125
 2130
 2135
 2140
 2145
 2150
 2155
 2160
 2165
 2170
 2175
 2180
 2185
 2190
 2195
 2200
 2205
 2210
 2215
 2220
 2225
 2230
 2235
 2240
 2245
 2250
 2255
 2260
 2265
 2270
 2275
 2280
 2285
 2290
 2295
 2300
 2305
 2310
 2315
 2320
 2325
 2330
 2335
 2340
 2345
 2350
 2355
 2360
 2365
 2370
 2375
 2380
 2385
 2390
 2395
 2400
 2405
 2410
 2415
 2420
 2425
 2430
 2435
 2440
 2445
 2450
 2455
 2460
 2465
 2470
 2475
 2480
 2485
 2490
 2495
 2500
 2505
 2510
 2515
 2520
 2525
 2530
 2535
 2540
 2545
 2550
 2555
 2560
 2565
 2570
 2575
 2580
 2585
 2590
 2595
 2600
 2605
 2610
 2615
 2620
 2625
 2630
 2635
 2640
 2645
 2650
 2655
 2660
 2665
 2670
 2675
 2680
 2685
 2690
 2695
 2700
 2705
 2710
 2715
 2720
 2725
 2730
 2735
 2740
 2745
 2750
 2755
 2760
 2765
 2770
 2775
 2780
 2785
 2790
 2795
 2800
 2805
 2810
 2815
 2820
 2825
 2830
 2835
 2840
 2845
 2850
 2855
 2860
 2865
 2870
 2875
 2880
 2885
 2890
 2895
 2900
 2905
 2910
 2915
 2920
 2925
 2930
 2935
 2940
 2945
 2950
 2955
 2960
 2965
 2970
 2975
 2980
 2985
 2990
 2995
 3000
 3005
 3010
 3015
 3020
 3025
 3030
 3035
 3040
 3045
 3050
 3055
 3060
 3065
 3070
 3075
 3080
 3085
 3090
 3095
 3100
 3105
 3110
 3115
 3120
 3125
 3130
 3135
 3140
 3145
 3150
 3155
 3160
 3165
 3170
 3175
 3180
 3185
 3190
 3195
 3200
 3205
 3210
 3215
 3220
 3225
 3230
 3235
 3240
 3245
 3250
 3255
 3260
 3265
 3270
 3275
 3280
 3285
 3290
 3295
 3300
 3305
 3310
 3315
 3320
 3325
 3330
 3335
 3340
 3345
 3350
 3355
 3360
 3365
 3370
 3375
 3380
 3385
 3390
 3395
 3400
 3405
 3410
 3415
 3420
 3425
 3430
 3435
 3440
 3445
 3450
 3455
 3460
 3465
 3470
 3475
 3480
 3485
 3490
 3495
 3500
 3505
 3510
 3515
 3520
 3525
 3530
 3535
 3540
 3545
 3550
 3555
 3560
 3565
 3570
 3575
 3580
 3585
 3590
 3595
 3600
 3605
 3610
 3615
 3620
 3625
 3630
 3635
 3640
 3645
 3650
 3655
 3660
 3665
 3670
 3675
 3680
 3685
 3690
 3695
 3700
 3705
 3710
 3715
 3720
 3725
 3730
 3735
 3740
 3745
 3750
 3755
 3760
 3765
 3770
 3775
 3780
 3785
 3790
 3795
 3800
 3805
 3810
 3815
 3820
 3825
 3830
 3835
 3840
 3845
 3850
 3855
 3860
 3865
 3870
 3875
 3880
 3885
 3890
 3895
 3900
 3905
 3910
 3915
 3920
 3925
 3930
 3935
 3940
 3945
 3950
 3955
 3960
 3965
 3970
 3975
 3980
 3985
 3990
 3995
 4000
 4005
 4010
 4015
 4020
 4025
 4030
 4035
 4040
 4045
 4050
 4055
 4060
 4065
 4070
 4075
 4080
 4085
 4090
 4095
 4100
 4105
 4110
 4115
 4120
 4125
 4130
 4135
 4140
 4145
 4150
 4155
 4160
 4165
 4170
 4175
 4180
 4185
 4190
 4195
 4200
 4205
 4210
 4215
 4220
 4225
 4230
 4235
 4240
 4245
 4250
 4255
 4260
 4265
 4270
 4275
 4280
 4285
 4290
 4295
 4300
 4305
 4310
 4315
 4320
 4325
 4330
 4335
 4340
 4345
 4350
 4355
 4360
 4365
 4370
 4375
 4380
 4385
 4390
 4395
 4400
 4405
 4410
 4415
 4420
 4425
 4430
 4435
 4440
 4445
 4450
 4455
 4460
 4465
 4470
 4475
 4480
 4485
 4490
 4495
 4500
 4505
 4510
 4515
 4520
 4525
 4530
 4535
 4540
 4545
 4550
 4555
 4560
 4565
 4570
 4575
 4580
 4585
 4590
 4595
 4600
 4605
 4610
 4615
 4620
 4625
 4630
 4635
 4640
 4645
 4650
 4655
 4660
 4665
 4670
 4675
 4680
 4685
 4690
 4695
 4700
 4705
 4710
 4715
 4720
 4725
 4730
 4735
 4740
 4745
 4750
 4755
 4760
 4765
 4770
 4775
 4780
 4785
 4790
 4795
 4800
 4805
 4810
 4815
 4820
 4825
 4830
 4835
 4840
 4845
 4850
 4855
 4860
 4865
 4870
 4875
 4880
 4885
 4890
 4895
 4900
 4905
 4910
 4915
 4920
 4925
 4930
 4935
 4940
 4945
 4950
 4955
 4960
 4965
 4970
 4975
 4980
 4985
 4990
 4995
 5000
 5005
 5010
 5015
 5020
 5025
 5030
 5035
 5040
 5045
 5050
 5055
 5060
 5065
 5070
 5075
 5080
 5085
 5090
 5095
 5100
 5105
 5110
 5115
 5120
 5125
 5130
 5135
 5140
 5145
 5150
 5155
 5160
 5165
 5170
 5175
 5180
 5185
 5190
 5195
 5200
 5205
 5210
 5215
 5220
 5225
 5230
 5235
 5240
 5245
 5250
 5255
 5260
 5265
 5270
 5275
 5280
 5285
 5290
 5295
 5300
 5305
 5310
 5315
 5320
 5325
 5330
 5335
 5340
 5345
 5350
 5355
 5360
 5365
 5370
 5375
 5380
 5385
 5390
 5395
 5400
 5405
 5410
 5415
 5420
 5425
 5430
 5435
 5440
 5445
 5450
 5455
 5460
 5465
 5470
 5475
 5480
 5485
 5490
 5495
 5500
 5505
 5510
 5515
 5520
 5525
 5530
 5535
 5540
 5545
 5550
 5555
 5560
 5565
 5570
 5575
 5580
 5585
 5590
 5595
 5600
 5605
 5610
 5615
 5620
 5625
 5630
 5635
 5640
 5645
 5650
 5655
 5660
 5665
 5670
 5675
 5680
 5685
 5690
 5695
 5700
 5705
 5710
 5715
 5720
 5725
 5730
 5735
 5740
 5745
 5750
 5755
 5760
 5765
 5770
 5775
 5780
 5785
 5790
 5795
 5800
 5805
 5810
 5815
 5820
 5825
 5830
 5835
 5840
 5845
 5850
 5855
 5860
 5865
 5870
 5875
 5880
 5885
 5890
 5895
 5900
 5905
 5910
 5915
 5920
 5925
 5930
 5935
 5940
 5945
 5950
 5955
 5960
 5965
 5970
 5975
 5980
 5985
 5990
 5995
 6000
 6005
 6010
 6015
 6020
 6025
 6030
 6035
 6040
 6045
 6050
 6055
 6060
 6065
 6070
 6075
 6080
 6085
 6090
 6095
 6100
 6105
 6110
 6115
 6120
 6125
 6130
 6135
 6140
 6145
 6150
 6155
 6160
 6165
 6170
 6175
 6180
 6185
 6190
 6195
 6200
 6205
 6210
 6215
 6220
 6225
 6230
 6235
 6240
 6245
 6250
 6255
 6260
 6265
 6270
 6275
 6280
 6285
 6290
 6295
 6300
 6305
 6310
 6315
 6320
 6325
 6330
 6335
 6340
 6345
 6350
 6355
 6360
 6365
 6370
 6375
 6380
 6385
 6390
 6395
 6400
 6405
 6410
 6415
 6420
 6425
 6430
 6435
 6440
 6445
 6450
 6455
 6460
 6465
 6470
 6475
 6480
 6485
 6490
 6495
 6500
 6505
 6510
 6515
 6520
 6525
 6530
 6535
 6540
 6545
 6550
 6555
 6560
 6565
 6570
 6575
 6580
 6585
 6590
 6595
 6600
 6605
 6610
 6615
 6620
 6625
 6630
 6635
 6640
 6645
 6650
 6655
 6660
 6665
 6670
 6675
 6680
 6685
 6690
 6695
 6700
 6705
 6710
 6715
 6720
 6725

いヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示す。 $R^{13} \sim R^{21}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示す。 $R^{22} \sim R^{30}$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示す)

式(2a)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[2-1] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^5=R^6=R^7=H$ 、 $V^2=-CO-O-$ (左側が R^6 の結合している炭素原子側)、 $V^1=V^3=-CH_2-$)

15 [2-2] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-4,7-ジオキサトリシクロ[4.4.1.1^{3,9}]ドデカン-5,8-ジオン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^5=R^6=R^7=H$ 、 $V^1=-CO-O-$ (左側が R^6 の結合している炭素原子側)、 $V^2=-CO-O-$ (左側が R^8 の結合している炭素原子側)、 $V^3=-CH_2-$)

20 [2-3] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-4,8-ジオキサトリシクロ[4.4.1.1^{3,9}]ドデカン-5,7-ジオン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^5=R^6=R^7=H$ 、 $V^1=-O-CO-$ (左側が R^5 の結合している炭素原子側)、 $V^2=-CO-O-$ (左側が R^8 の結合している炭素原子側)、 $V^3=-CH_2-$)

25 [2-4] 1-(メタ)アクリロイルオキシ-5,7-ジオキサトリシクロ[4.4.1.1^{3,9}]ドデカン-4,8-ジオン ($R=H$ 又は CH_3)

、 $R^5=R^6=R^7=H$ 、 $V^1=-CO-O-$ （左側が R^5 の結合している炭素原子側）、 $V^2=-O-CO-$ （左側が R^6 の結合している炭素原子側）、 $V^3=-CH_2-$ ）

5 [2-5] 1-（メタ）アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン
ン（ $R=H$ 又は CH_3 、 $R^5=OH$ 、 $R^6=R^7=H$ 、 $V^1=V^2=V^3=-CH_2-$ ）

[2-6] 1-（メタ）アクリロイルオキシ-3, 5-ジヒドロキシアダマンタン（ $R=H$ 又は CH_3 、 $R^5=R^6=OH$ 、 $R^7=H$ 、 $V^1=V^2=V^3=-CH_2-$ ）

10 [2-7] 1-（メタ）アクリロイルオキシ-3, 5, 7-トリヒドロキシアダマンタン（ $R=H$ 又は CH_3 、 $R^5=R^6=R^7=OH$ 、 $V^1=V^2=V^3=-CH_2-$ ）

15 [2-8] 1-（メタ）アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシ-5, 7-ジメチルアダマンタン（ $R=H$ 又は CH_3 、 $R^5=OH$ 、 $R^6=R^7=CH_3$ 、 $V^1=V^2=V^3=-CH_2-$ ）

[2-9] 1-（メタ）アクリロイルオキシ-3-カルボキシアダマンタン（ $R=H$ 又は CH_3 、 $R^5=COOH$ 、 $R^6=R^7=H$ 、 $V^1=V^2=V^3=-CH_2-$ ）

20 上記式（2a）で表される化合物は、対応する環式アルコール誘導体と（メタ）アクリル酸又はその反応性誘導体とを、酸触媒やエステル交換触媒を用いた慣用のエステル化法に従って反応させることにより得ることができる。

式（2b）で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

25 [2-10] 5-（メタ）アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-2-オン（=5-（メタ）アクリロイルオ

キシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトン) ($R=H$ 又は CH_3 、 R^8
 $=R^9=R^{10}=R^{11}=R^{12}=H$)

[2-11] 5-(メタ) アクリロイルオキシ-5-メチル-3-オキサト
 リシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン ($R=H$ 又は CH_3 、
 5 $R^8=CH_3$ 、 $R^9=R^{10}=R^{11}=R^{12}=H$)

[2-12] 5-(メタ) アクリロイルオキシ-1-メチル-3-オキサト
 リシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン ($R=H$ 又は CH_3 、
 $R^9=CH_3$ 、 $R^8=R^{10}=R^{11}=R^{12}=H$)

[2-13] 5-(メタ) アクリロイルオキシ-9-メチル-3-オキサト
 10 リシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン ($R=H$ 又は CH_3 、
 $R^{10}=CH_3$ 、 $R^8=R^9=R^{11}=R^{12}=H$)

[2-14] 5-(メタ) アクリロイルオキシ-9-カルボキシ-3-オキ
 サトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン ($R=H$ 又は C
 H_3 、 $R^8=R^9=R^{11}=R^{12}=H$ 、 $R^{10}=COOH$)

[2-15] 5-(メタ) アクリロイルオキシ-9-メトキシカルボニル-
 3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン ($R=$
 H 又は CH_3 、 $R^8=R^9=R^{11}=R^{12}=H$ 、 R^{10} =メトキシカルボニル
 基)

[2-16] 5-(メタ) アクリロイルオキシ-9-エトキシカルボニル-
 20 3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン ($R=$
 H 又は CH_3 、 $R^8=R^9=R^{11}=R^{12}=H$ 、 R^{10} =エトキシカルボニル
 基)

[2-17] 5-(メタ) アクリロイルオキシ-9-t-ブトキシカルボニ
 ル-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン (
 25 $R=H$ 又は CH_3 、 $R^8=R^9=R^{11}=R^{12}=H$ 、 R^{10} =t-ブトキシカ
 ルボニル基)

上記式 (2b) で表される化合物は、対応する環式アルコール誘導体と (メタ) アクリル酸又はその反応性誘導体とを、酸触媒やエステル交換触媒を用いた慣用のエステル化法に従って、反応させることにより得ることができる。なお、その際に原料として用いる環式アルコール誘導体

5 は、例えば、対応する 5-ノルボルネン-2-カルボン酸誘導体又はそのエステルを過酸 (過酢酸、m-クロロ過安息香酸など) 又は過酸化物 (過酸化水素、過酸化水素+酸化タングステンやタングステン酸などの金属化合物) と反応 (エポキシ化及び環化反応) させることにより得ることができる。

10 式 (2c) で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[2-18] 8-(メタ) アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-5-オン ($R=H$ 又は CH_3)

15 [2-19] 9-(メタ) アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-5-オン ($R=H$ 又は CH_3)

上記式 (2c) で表される化合物は、対応する環式アルコール誘導体と (メタ) アクリル酸又はその反応性誘導体とを、酸触媒やエステル交換触媒を用いた慣用のエステル化法に従って反応させることにより得ることができる。

20 式 (2d) で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[2-20] 4-(メタ) アクリロイルオキシ-6-オキサピシクロ [3. 2. 1] オクタン-7-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{13}=R^{14}=R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=R^{19}=R^{20}=R^{21}=H$)

25 [2-21] 4-(メタ) アクリロイルオキシ-4-メチル-6-オキサピシクロ [3. 2. 1] オクタン-7-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{14}=$

$R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=R^{19}=R^{20}=R^{21}=H$ 、 $R^{13}=CH_3$)

[2-22] 4-(メタ)アクリロイルオキシ-5-メチル-6-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン-7-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{13}=R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=R^{19}=R^{20}=R^{21}=H$ 、 $R^{14}=CH_3$)

5 [2-23] 4-(メタ)アクリロイルオキシ-4,5-ジメチル-6-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン-7-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{15}=R^{16}=R^{17}=R^{18}=R^{19}=R^{20}=R^{21}=H$ 、 $R^{13}=R^{14}=CH_3$)

式(2e)で表される化合物の代表的な例として下記化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[2-24] 6-(メタ)アクリロイルオキシ-2-オキサビシクロ[2.2.2]オクタン-3-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{22}=R^{23}=R^{24}=R^{26}=R^{28}=R^{27}=R^{28}=R^{29}=R^{30}=H$)

15 [2-25] 6-(メタ)アクリロイルオキシ-6-メチル-2-オキサビシクロ[2.2.2]オクタン-3-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{22}=R^{24}=R^{26}=R^{28}=R^{27}=R^{28}=R^{29}=R^{30}=H$ 、 $R^{23}=CH_3$)

[2-26] 6-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチル-2-オキサビシクロ[2.2.2]オクタン-3-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{23}=R^{24}=R^{25}=R^{26}=R^{27}=R^{28}=R^{29}=R^{30}=H$ 、 $R^{22}=CH_3$)

20 [2-27] 6-(メタ)アクリロイルオキシ-1,6-ジメチル-2-オキサビシクロ[2.2.2]オクタン-3-オン ($R=H$ 又は CH_3 、 $R^{24}=R^{25}=R^{26}=R^{27}=R^{28}=R^{29}=R^{30}=H$ 、 $R^{22}=R^{23}=CH_3$)

上記式(2d)及び(2e)で表される化合物は、対応する環式アルコール誘導体と(メタ)アクリル酸又はその反応性誘導体とを、酸触媒やエステル交換触媒を用いた慣用のエステル化法に従って反応させることに

より得ることができる。

- 重合により得られたポリマーは沈殿又は再沈殿により単離できる。例えば、重合溶液（ポリマードープ）を溶媒（沈殿溶媒）中に添加してポリマーを沈殿させるか、又は該ポリマーを再度適当な溶媒に溶解させ、
- 5 この溶液を溶媒（再沈殿溶媒）中に添加して再沈殿させることにより目的のポリマーを得ることができる。沈殿又は再沈殿溶媒は有機溶媒及び水の何れであつてもよく、また混合溶媒であつてもよい。沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒として、例えば、炭化水素（ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、
- 10 メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素）、ハロゲン化炭化水素（塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化脂肪族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素など）、ニトロ化合物（ニトロメタン、ニトロエタンなど）、ニトリル（アセトニ
- 15 トリル、ベンゾニトリルなど）、エーテル（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル）、ケトン（アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトンなど）、エステル（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、カーボネート（ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど）、
- 20 アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなど）、カルボン酸（酢酸など）、これらの溶媒を含む混合溶媒等が挙げられる。

- 中でも、前記沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒として、少な
- 25 くとも炭化水素（特に、ヘキサンやヘプタンなどの脂肪族炭化水素）を含む溶媒が好ましい。このような少なくとも炭化水素を含む溶媒におい

て、炭化水素（例えば、ヘキサンやヘプタンなどの脂肪族炭化水素）と他の溶媒（例えば、酢酸エチルなどのエステル類等）との比率は、例えば前者／後者（体積比；25℃）＝10／90～99／1、好ましくは前者／後者（体積比；25℃）＝30／70～98／2、さらに好ましくは前者／後者（体積比；25℃）＝50／50～97／3程度である。

沈殿又は再沈殿で得られたポリマーは、必要に応じて、リパルプ処理やリンス処理に付される。リパルプ処理後にリンス処理を施してもよい。重合により生成したポリマーを溶媒でリパルプしたり、リンスすることにより、ポリマーに付着している残存モノマーや低分子量オリゴマーなどを効率よく除くことができる。また、ポリマーに対して親和性を有する高沸点溶媒が除去されるためか、後の乾燥工程などにおいてポリマー粒子表面が硬くなったり、ポリマー粒子同士の融着等を防止できる。そのため、ポリマーのレジスト溶剤に対する溶解性が著しく向上し、フォトレジスト用樹脂組成物の調製を簡易に効率よく行うことが可能となる。

リパルプ処理に用いる溶媒（リパルプ用溶媒）やリンス処理に用いる溶媒（リンス用溶媒）としては、沈殿又は再沈殿に用いるポリマーの貧溶媒が好ましい。なかでも炭化水素溶媒が特に好ましい。炭化水素溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素が挙げられる。これらは2種以上混合して使用してもよい。これらのなかでも、脂肪族炭化水素、特にヘキサン若しくはヘプタン、又はヘキサン若しくはヘプタンを含む混合溶媒が好適である。

リパルプ用溶媒の使用量は、ポリマーに対して、例えば1～200重

量倍、好ましくは5～100重量倍程度である。一方、リンス溶媒の使用量は、ポリマーに対して、例えば1～100重量倍、好ましくは2～20重量倍程度である。リパルプ処理やリンス処理を施す際の温度は、用いる溶媒の種類等によっても異なるが、一般には0～100℃、好ましくは10～60℃程度である。リパルプ処理、リンス処理は適当な容器中で行われる。リパルプ処理、リンス処理はそれぞれ複数回行ってもよい。処理済みの液（リパルプ液、リンス液）は、デカンテーション、濾過等により除去される。

沈殿又は再沈殿、又はさらに必要に応じてリパルプ処理、リンス処理を経て得られた湿ポリマーは乾燥処理に付される。乾燥温度は、例えば20～120℃、好ましくは40～100℃程度である。乾燥は減圧下、例えば200mmHg（26.6kPa）以下、特に100mmHg（13.3kPa）以下で行うのが好ましい。

上記方法により、重量平均分子量が3000～15000の範囲であり、且つ分子量40000を超えるポリマーの含有率が4重量%以下であるフォトレジスト用樹脂を得ることができる。なお、重量平均分子量は、単量体組成、重合開始剤の量、重合温度、重合時間等を適宜調整することによりコントロールできる。

このようにして得られるフォトレジスト用樹脂1gをPGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）19gと混合し、室温で60分間振盪して得られる樹脂濃度5重量%の樹脂混合液の濁度〔JIS K 0101（積分球式濁度）に準じる〕は、通常0～10程度であり、好ましくは0～3、さらに好ましくは0～1（特に0～0.1）程度である。

本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は本発明のフォトレジスト用樹脂と共に光酸発生剤を含んでいる。光酸発生剤としては、露光により効

率よく酸を生成する慣用乃至公知の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩（例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど）、スルホニウム塩（例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど）、スルホン酸エステル〔例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1, 2, 3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1, 3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど〕、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体（ジフェニルジスルホンなど）、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどを使用できる。これらの光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度やポリマー（フォトレジスト用樹脂）における各繰り返し単位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、ポリマー100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは2～20重量部程度の範囲から選択できる。

フォトレジスト用樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂（例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など）などのアルカリ可溶成分、着色剤（例えば、染料など）、有機溶媒（例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルビトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒など）などを含

んでいてもよい。

本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、本発明のフォトレジスト用樹脂を溶媒（フォトレジスト用の溶剤）に溶解させることにより調製できる。より具体的には、本発明のフォトレジスト用樹脂をそのまま、又は必要に応じて適宜な精製処理を施した後、有機溶媒中に入れ、光酸発生剤などとともに攪拌混合することによりフォトレジスト用樹脂組成物を得ることができる。

こうして得られるフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜（レジスト膜）に光線を露光して（又は、さらに露光後ベークを行い）潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト用樹脂組成物の塗布は、スピンコータ、ディップコータ、ローラコータなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度である。

露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArClなど）などが使用される。露光エネルギーは、例えば $1 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $10 \sim 500 \text{ mJ/cm}^2$ 程度である。

光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により、例えばフォトレジスト用樹脂の酸の作用によりアルカリ可溶となる繰返し単位（酸脱離性基を有する繰返し単位）のカルボキシル基等の保護基（脱離性基）が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシル基等が生成

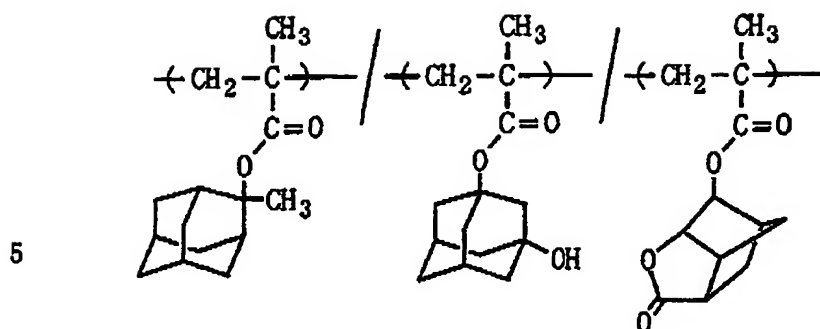
する。そのため、水又はアルカリ現像液による現像により、所定のパターンを精度よく形成できる。

実施例

- 5 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、化合物番号（モノマー番号）の後ろに「アクリレート」とあるのは、明細書中に記載の化合物番号に相当する2つの化合物のうちアクリロイルオキシ基を有する化合物を示し、「メタクリレート」とあるのは、前記2つの化合物のうちメタクリロイルオキシ基を有する化合物を示す。重量平均分子量（ M_w ）、分子量分布（ M_w/M_n ）、分子量40000を超えるポリマーの含有率は、検出器として屈折率計（RI）を用い、溶離液としてテトラヒドロフラン（THF）を用いたGPC測定により、標準ポリスチレン換算で求めた。GPC測定は昭和電工（株）製カラム「Shodex
- 10 KF-806L」（商品名）を3本直列につないだものを使用し、試料濃度0.5%、サンプル注入量35 μ l、カラム温度40℃、RI温度40℃、溶離液の流速0.8ml/分、分析時間60分の条件で行った。GPC測定装置として、（株）島津製作所製の「GPCLC-10A」を用いた。

実施例 1

- 20 下記構造のフォトレジスト用樹脂の製造



攪拌機、温度計、還流冷却管、2つの滴下用容器、及び窒素導入管
 備えた反応容器に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ
 ート（PGMEA）を2500g仕込み、77℃に昇温後、1-ヒドロキ
 シー3-メタクリロイルオキシアダマンタン（HMA）〔化合物番号
 10 [2-5]（メタクリレート）〕500g、5-メタクリロイルオキシ
 2, 6-ノルボルナンカルボラクトン（MNBL）〔化合物番号 [2-10]
]（メタクリレート）〕500g、及び2-メタクリロイルオキシ-2
 -メチルアダマンタン（2MMA）〔化合物番号 [1-1]（メタクリレ
 15 ート）〕500gを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ
 ート（PGMEA）4000gに溶解した単量体溶液と、ジメチル-2
 , 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）（開始剤；和光純薬工
 業製、V-601）93gをプロピレングリコールモノメチルエーテル
 アセテート（PGMEA）900gに溶解した重合開始剤溶液とを、別
 20 々の滴下用容器から、それぞれ定量ポンプを用いて、反応容器内に6時
 間かけて滴下した。滴下開始後徐々に温度が下がり始めたところで、制
 御系の設定温度を徐々に75℃とし、以後75℃を設定温度とした。液
 温は滴下開始から10分の間に77℃から75℃まで下がった。そして
 、滴下開始して10分後から6時間後までは、重合温度（反応の液温）
 25 は75℃±1℃以内に制御できた。滴下終了後、2時間同温度で熟成し
 た。重合液を65000gのヘプタンと21500gの酢酸エチルの混

合溶液中に常温で滴下し、30分攪拌後90分静置した。上澄み液を抜き取り、その残渣にヘプタン64000gを加えて、常温でリパルプ操作を実施した。この操作は計2回行った。上澄み液を抜き取った後の残渣を遠心分離機に移液し、遠心力により脱液を行い、湿ポリマーを得た。

5 。この湿ポリマーに6500gのヘプタンを加え、遠心分離機中でリンスを行い、リンス液を除去した。得られた湿ポリマーを取り出し、20mmHg (2.66kPa)、50℃にて減圧乾燥し、所望の樹脂を1100g得た。回収した樹脂をGPC分析したところ、重量平均分子量(Mw)は9100、分子量分布(Mw/Mn)は1.8であった。また、分子量40000を超えるポリマーの含有率は1.2重量%であった。

実施例 2

実施例 1 と同じ構造のフォトレジスト用樹脂の製造

攪拌機、温度計、還流冷却管、2つの滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を25g導入し、77℃に昇温後、1-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシアダマンタン (HMA) [化合物番号 [2-5] (メタクリレート)] 5g、5-メタクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトン (MNBL) [化合物番号 [2-10] (メタクリレート)] 5g、及び2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン (2MMA) [化合物番号 [1-1] (メタクリレート)] 5gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 40gに溶解した単量体溶液と、ジメチル-2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) (開始剤; 和光純薬工業製、V-601)

25) 0.93gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 9gに溶解した重合開始剤溶液とを、別々の滴下ロートか

らフラスコ内に6時間かけて滴下した。滴下開始後徐々に温度が下がり始めたところで、制御系の設定温度を徐々に75℃とし、以後75℃を設定温度とした。液温は滴下開始から10分の間に77℃から75℃まで下がった。そして、滴下開始して10分後から6時間後までは、重合温度（反応の液温）は75℃±1℃以内に制御できた。滴下終了後、2時間同温度で熟成した。重合液を650gのヘプタンと215gの酢酸エチルの混合溶液中に常温で滴下し、30分攪拌後90分静置した。上澄み液を抜き取り、その残渣にヘプタン640gを加えて、常温でリバルブ操作を実施した。この操作は計2回行った。上澄み液を抜き取った後の残渣を遠心分離機に移液し、遠心力により脱液を行い、湿ポリマーを得た。この湿ポリマーに65gのヘプタンを加え、遠心分離機中でリンスを行い、リンス液を除去した。得られた湿ポリマーを取り出し、20mmHg（2.66kPa）、50℃にて減圧乾燥し、所望の樹脂を11g得た。回収した樹脂をGPC分析したところ、重量平均分子量（Mw）は9100、分子量分布（Mw/Mn）は1.8であった。また、分子量40000を超えるポリマーの含有率は1.2重量%であった。

比較例 1

実施例1と同じ構造のフォトレジスト用樹脂の製造

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を33g導入し、75℃に昇温後、1-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシアダマンタン（HMA）〔化合物番号〔2-5〕（メタクリレート）〕5g、5-メタクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン（MNBL）〔化合物番号〔2-10〕（メタクリレート）〕5g、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダ

マンタン (2MMA) [化合物番号 [1-1] (メタクリレート)] 5 g
 と、ジメチル-2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) (開
 始剤; 和光純薬工業製、V-601) 0.93 g と、プロピレングリコ
 ールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 41 g の混合溶液を
 5 、滴下ロートから6時間かけて滴下した。制御系の設定温度を75℃と
 して温度制御を行ったが、滴下開始時に液温が大きく下降して70℃未
 満となり、単量体及び重合開始剤を含む混合溶液の全滴下時間 (6時間
) のうち滴下初期の30分間 (全滴下時間の8.3%)、重合温度 (反
 応の液温) の振れ幅が設定温度75℃に対して±5℃の範囲を逸脱して
 10 いた。なお、滴下開始後30分以降は75℃±1℃以内に制御できた。
 滴下終了後、2時間同温度で熟成した。重合液を650gのヘプタンと
 215gの酢酸エチルの混合溶液中に常温で滴下し、30分攪拌後90
 分静置した。上澄み液を抜き取り、その残渣にヘプタン640gを加え
 て、常温でリパルプ操作を実施した。この操作は計2回行った。上澄み
 15 液を抜き取った後の残渣を遠心分離機に移液し、遠心力により脱液を行
 い、湿ポリマーを得た。この湿ポリマーに65gのヘプタンを加え、遠
 心分離機中でリンスを行い、リンス液を除去した。得られた湿ポリマー
 を取り出し、20mmHg (2.66kPa)、50℃にて減圧乾燥し
 、所望の樹脂を10g得た。回収した樹脂をGPC分析したところ、重
 20 量平均分子量 (Mw) は9700、分子量分布 (Mw/Mn) は3.1
 であった。また、分子量40000を超えるポリマーの含有率は4.7
 重量%であった。

評価試験

上記実施例及び比較例で得られた各樹脂について、樹脂1gをPGM
 25 EA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) 19gと
 混合し、室温で60分間振盪して、樹脂濃度5重量%の樹脂混合液を調

製した。この樹脂混合液の濁度を、濁色計〔商品名「NDH 300A」、日本電色工業（株）製〕を用い、J I S K 0 1 0 1（積分球式濁度）に準じて測定した。その結果、実施例 1 及び 2 で得られた樹脂の濁度は 0 . 0 であり、比較例 1 で得られた樹脂の濁度は 1 3 . 3 であり、両者に

5 大きな差が認められた。

10

15

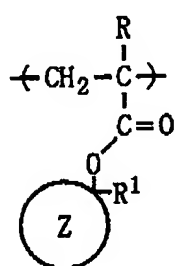
20

25

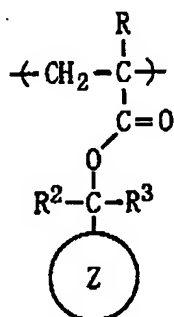
請求の範囲

1. 酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含む繰り返し単位Aと、極性基を有する脂環式骨格を含む繰り返し単位Bとを少なくとも含有するフォトレジスト用樹脂であって、重量平均分子量が3000～15000の範囲であり、且つ分子量40000を超えるポリマーの含有率が4重量%以下であることを特徴とするフォトレジスト用樹脂。

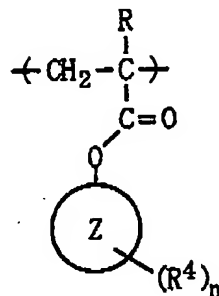
2. 繰り返し単位Aが、下記式 (Ia) ～ (Ic)



(Ia)



(Ib)

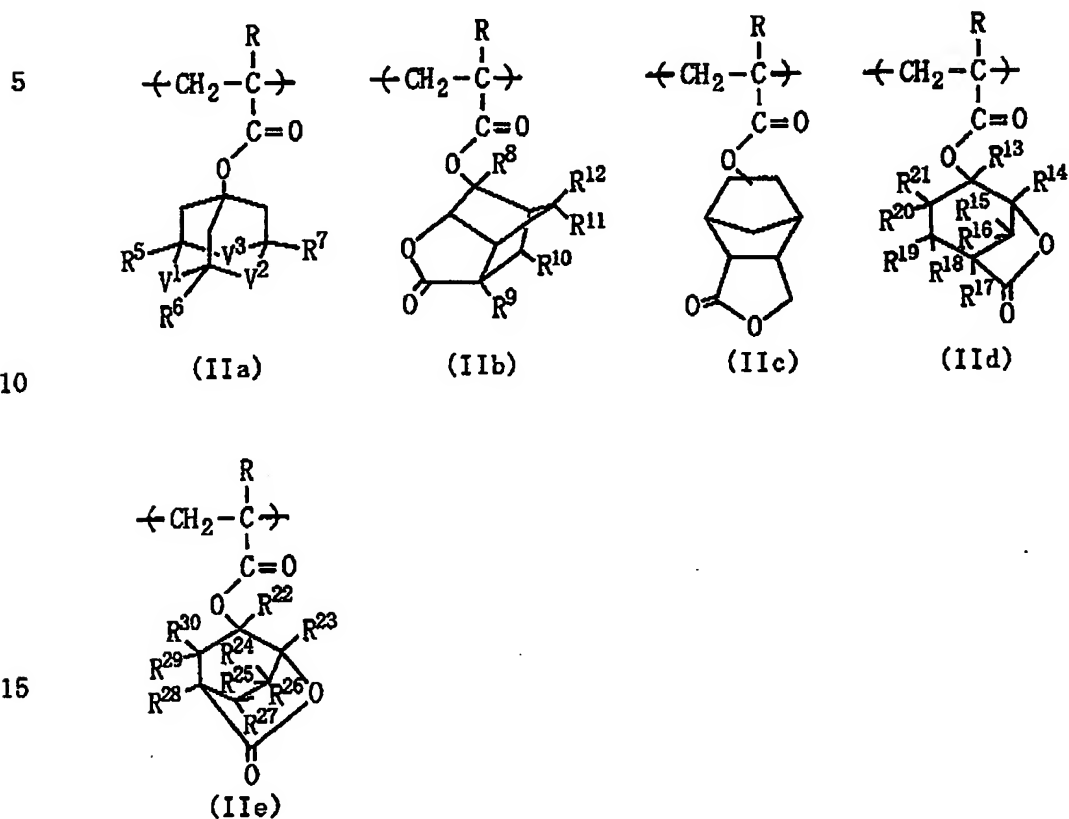


(Ic)

(式中、環Zは置換基を有していてもよい炭素数6～20の脂環式炭化水素環を示す。Rは水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。R¹～R³は、同一又は異なって、炭素数1～6のアルキル基を示す。R⁴は環Zに結合している置換基であって、同一又は異なって、オキシ基、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシ基を示す。但し、n個のR⁴のうち少なくとも1つは、 ---COOR^* 基を示す。前記R^{*}は置換基を有していてもよい第3級炭化水素基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、又はオキセパニル基を示す。nは1～3の整数を示す)

から選択された少なくとも1種の繰り返し単位である請求の範囲第1項に記載のフォトレジスト用樹脂。

3. 繰り返し単位Bが、下記式(IIa)～(IIe)



(式中、Rは水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示す。R⁵～R⁷は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示し、V¹～V³は、同一又は異なって、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は $-\text{COO}-$ を示す。但し、(i) V¹～V³のうち少なくとも1つは $-\text{CO}-$ 若しくは $-\text{COO}-$ であるか、又は(ii) R⁶～R⁷のうち少なくとも1つは、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、又は保護基で保護されていてもよいカルボキシル基を示す。)

ルボキシシル基である。R⁸～R¹²は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシシル基を示す。R¹³～R²¹は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシシル基を示す。R²²～R³⁰は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシシル基を示す)

から選択された少なくとも1種の繰り返し単位である請求の範囲第1項又は第2項に記載のフォトレジスト用樹脂。

4. 請求の範囲第1項～第3項の何れかの項に記載のフォトレジスト用樹脂と光酸発生剤とを溶媒に溶解して得られるフォトレジスト用樹脂組成物。

5. 請求の範囲第1項～第3項の何れかの項に記載のフォトレジスト用樹脂を溶媒に溶解させる工程を含むフォトレジスト用樹脂組成物の製造法。

要 約 書

本発明のフォトレジスト用樹脂は、酸によりその一部が脱離してアルカリ可溶性となる基を含む繰り返し単位Aと、極性基を有する脂環式骨格を含む繰り返し単位Bとを少なくとも含有するフォトレジスト用樹脂であって、重量平均分子量が3000～15000の範囲であり、且つ分子量40000を超えるポリマーの含有率が4重量%以下であることを特徴とする。樹脂の分子量分布 (M_w/M_n) は、例えば1.1～3.0、好ましくは1.5～2.5程度である。

10

15

20

25